

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11147360 A**

(43) Date of publication of application: **02.06.99**

(51) Int. Cl.

B41M 1/06
// B41C 1/10

(21) Application number: **09258784**

(22) Date of filing: **24.09.97**

(30) Priority: **12.09.97 JP 09248760**

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(72) Inventor: **NAKAYAMA TAKAO**

(54) **METHOD FOR OFFSET PRINTING**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To repeatedly use a printing original plate in a method for offset printing for forming a printing picture surface having a high discriminative property of an image part and a non-image part and an excellent image quality without necessity of an alkali developer.

SOLUTION: The method for offset printing comprises the steps of an image- like exposing of a printing original plate having a thin layer containing a titanium oxide or a zinc oxide as a main component on the surface by using an active light, forming a printing surface obtained by receiving an ink in an image area to print it, cleaning to

remove an ink retained on a printing plate surface used after the printing is finished. Then, the original plate is heated to 80°C or higher, and repeatedly printing by using the original plate.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 1 4 7 3 6 0

(43) 公開日 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 6 月 2 日

(51) Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B41M 1/06			B41M 1/06	
// B41C 1/10			B41C 1/10	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平 9 - 2 5 8 7 8 4

(22) 出願日 平成 9 年 (1 9 9 7) 9 月 2 4 日

(31) 優先権主張番号 特願平 9 - 2 4 8 7 6 0

(32) 優先日 平 9 (1 9 9 7) 9 月 1 2 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 0 0 0 0 0 5 2 0 1

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

(72) 発明者 中山 隆雄

静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富

士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 オフセット印刷方法

(57) 【要約】

【課題】 アルカリ現像液を必要とせず、画像部と非画像部の識別性が高く、優れた画質の印刷画面を作りうるオフセット印刷方法であって、かつその印刷原版は反復して使用できる印刷方法を提供する。

【解決手段】 表面に酸化チタン又は酸化亜鉛を主成分とする荷層を有する印刷用原版に活性光を用いて像露光を行い、画像領域がインクを受け入れた印刷面を形成させて印刷を行い、印刷の終了後使用した印刷版面上に残存するインクを洗浄除去し、次いで原版を 8 0 ° C 以上に加熱して、その印刷用原版を用いて反復して印刷を行うことを特徴とする印刷方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に酸化チタン又は酸化亜鉛を主成分とする薄層を有する印刷用原版に活性光を用いて像露光を行い、露光面を印刷用インクに接触させて、画像領域がインクを受け入れた印刷面を形成させて印刷を行い、印刷の終了後使用した印刷版面上に残存するインクを洗浄除去し、次いで原版を 80 ° C 以上に加熱して、その印刷用原版を用いて反復して印刷を行うことを特徴とする印刷方法。

【請求項 2】 酸化チタンが主としてアナターゼ型の結晶からなることを特徴とする請求項 1 に記載のオフセット印刷方法。

【請求項 3】 オフセット印刷機の版胴の印刷面側の表面に酸化チタン又は酸化亜鉛を主成分とする薄層を設けたことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のオフセット印刷方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、一般に印刷分野、とりわけオフセット印刷、特に簡易に印刷版を製作できる新規なオフセット印刷方法及び印刷版に関するものである。さらに具体的には、印刷用原版の反復再生使用を可能にするオフセット印刷方法とその印刷用原版に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 オフセット印刷法は、数多くの印刷方法の中でも印刷版の製作工程が簡単であるために、とくに一般的に用いられてきており、現在の主要な印刷手段となっている。この印刷技術は、油と水の不混和性に基づいており、画像領域には油性材料つまりインクが、非画像領域には湿し水が選択的に保持される。したがって印刷される面と直接あるいはブランケットと称する中間体を介して間接的に接触させると画像部のインクが転写されて印刷が行われる。

【0003】 オフセット印刷の主な方法は、アルミニウム基板を支持体としてその上にジアゾ感光層を塗設した PS 板である。PS 板においては、アルミニウム基板を支持体としてその表面を砂目立て、陽極酸化、その他の諸工程を施してインク受容能と非画像部のインク反発性を強め、耐刷力を向上させ、印刷面の精細化を図るなどを行い、その表面に印刷用画像を形成させる。したがってオフセット印刷は、簡易性に加えて耐刷力や印刷面の高精細性などの特性も備わってきている。しかしながら、印刷物の普及に伴って、オフセット印刷法の一層の簡易化が要望され、数多くの簡易印刷方法が提案されている。

【0004】 その代表例が Agfa-Gevaert 社から市販された Copyrapid オフセット印刷版をはじめ、米国特許 3 5 1 1 6 5 6 号、特開平 7 - 5 6 3 5 1 号などでも開示されている銀塩拡散転写法による印刷版作製に基づく印刷

方法であって、この方法は、1 工程で転写画像を作ることができて、かつその画像が親油性であるために、そのまま印刷版とすることができるので、簡易な印刷方法として実用されている。しかしながら、簡易とはいいながらこの方法もアルカリ現像液による拡散転写現像工程を必要としている。現像液による現像工程を必要としないさらに簡易な印刷方法が要望されている。

【0005】 画像露光を行ったのちのアルカリ現像液による現像工程を省略した簡易印刷版の製作方法の開発は上記の背景から行われてきた。現像工程を省略できることから無処理印刷版とも呼ばれるこの簡易印刷版の技術分野では、これまでに主として

①像露光による画像記録面上の照射部の熱破壊による像形成、②像露光による照射部の親油性化（ヒートモード硬化）による画像形成、③同じく照射部の親油性化であるが、光モード硬化によるもの、④ジアゾ化合物の光分解による表面性質の変化、⑤画像部のヒートモード溶融熱転写などの諸原理に基づく手段が提案されている。

【0006】 上記の簡易オフセット印刷方法として開示されている技術には、米国特許第 3, 506, 779 号、同第 3, 549, 733 号、同第 3, 574, 657 号、同第 3, 739, 033 号、同第 3, 832, 948 号、同第 3, 945, 318 号、同第 3, 962, 513 号、同第 3, 964, 389 号、同第 4, 034, 183 号、同第 4, 081, 572 号、同第 4, 693, 958 号、同第 731, 317 号、同第 5, 238, 778 号、同第 5, 353, 705 号、同第 5, 385, 092 号、同第 5, 395, 729 号等の米国特許及び欧州特許第 1068 号などがある。

【0007】 これらは、製版に際して現像液を必要としないように考案されているが、親油性領域と親水性領域との差異が不十分であること、したがって印刷画像の面質が劣ること、解像力が劣り、先鋭度の優れた印刷画面が得にくいこと、画像面の機械的強度が不十分で傷がつきやすいこと、そのために保護膜を設けるなどによって却って簡易性が損なわれること、長時間の印刷に耐える耐久性が不十分なことなどのいずれか一つ以上の欠点を伴っていて、単にアルカリ現像工程を無くすだけでは実用性は伴わないことを示している。印刷上必要とされる諸特性を具備し、かつ簡易に印刷版を製作できる印刷版作成方法への強い要望は、いまだに満たされていない。

【0008】 上記した無処理型印刷版作成方法の一つにジルコニアセラミックが光照射によって親水性化することを利用した印刷版作製方法が特開平 9 - 169098 号で開示されている。しかし、ジルコニアの光感度は不十分であり、かつ疎水性から親水性への光変換効果が不十分のため画像部と非画像部の識別性が不足している。

【0009】 上記した現像液を必要としない簡易な印刷方法とともに、使用済みの印刷用原版を簡単に再生して

再使用できる手段があれば、コストの低減と廃棄物の軽減の 2 面から有利である。印刷用原版の再生使用には、その再生操作の簡易性が実用価値を左右するが、再生操作の簡易化は難度の高い課題であり、従来殆ど検討されておらず、わずかに上記の特開平 9 - 1 6 9 0 9 8 号でジルコニアセラミックという特殊な原版用材料について開示されているに過ぎない。

【 0 0 1 0 】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとしている課題は、アルカリ性現像液を必要としない簡易性と実用レベルの十分な画質を有し、かつ印刷原版を回復して使用できるオフセット印刷方法を提供することである。具体的には、第 1 にアルカリ現像液を必要とせず、第 2 に優れた解像力を有し、第 3 に画像部と非画像部の識別性が高く、優れた画質の印刷画面を作りうるオフセット印刷方法であって、かつその印刷原版は回復して使用できる印刷方法を提供することである。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】本発明者たちは、上記の目的を達成するために、鋭意検討の結果、酸化チタン及び酸化亜鉛が光照射によって表面の親水性が変化する現象と変化した親水性が熱処理によってもとに戻る性質を有することを認め、前者を印刷に応用することに、後者を印刷版の再生に利用することによって上記の課題を解決できる可能性を見だし、これに基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、下記の通りである。

【 0 0 1 2 】 1. 表面に酸化チタン又は酸化亜鉛を主成分とする薄層を有する印刷用原版に活性光を用いて像様露光を行い、露光面を印刷用インクに接触させて画像領域がインクを受け入れた印刷面を形成させて印刷を行い、印刷の終了後使用した印刷版面上に残存するインクを洗浄除去し、次いで原版を 8 0 ° C 以上に加熱して、その印刷用原版を用いて反復して印刷を行うことを特徴とする印刷方法。

【 0 0 1 3 】 2. 酸化チタンが主としてアナターゼ型の結晶からなることを特徴とする上記 1 に記載のオフセット印刷方法。

【 0 0 1 4 】 3. オフセット印刷機の版胴の印刷面側の表面に酸化チタン又は酸化亜鉛を主成分とする薄層を設けたことを特徴とする上記 1 又は 2 に記載のオフセット印刷方法。

【 0 0 1 5 】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明は、酸化チタン及び酸化亜鉛が活性光の照射を受けてその表面の親水性／親油性の性質を変えるという特性を有することと、熱によってその変化した表面の性質がもとの性質に戻ることを発見したこと、及びそれらの現象をインクの受容性と反撥性の識別へ応用して、それをオフセット印刷用の印刷版の作

製と、使用済みの印刷版の再生に応用する技術を確立したことを特徴点としている。

【 0 0 1 6 】 酸化チタンや酸化亜鉛が感光性を有することはよく知られており、とくに酸化亜鉛では、帯電あるいは電圧印加状態で光照射を行って静電画像を得ることができ、これが静電写真分野でエレクトロファックスとして実用された。しかしながら、活性光の照射によって表面の親水性／親油性の性質が変化するという特性は上記の光電的電荷生成とは関連なくあらたに見いだした現象であって、酸化チタン及び酸化亜鉛の感光性を電子写真分野への利用が研究された当時には気づかなかった現象である。まして、この表面の性質変化をオフセット印刷法に応用するという着想は、新しい技術思想である。

【 0 0 1 7 】 本発明の感光体としては、酸化チタン及び酸化亜鉛のいずれも利用できるが、特に酸化チタンが感度（つまり表面性の光変化特性）などの点で好ましい。酸化チタンは、イルメナイトやチタンスラグの硫酸加熱焼成、あるいは加熱塩素化後硫酸酸化など既知の任意の方法で作られたものを使用できる。あるいは後述するように金属チタンを用いて印刷版製作段階で真空蒸着によって酸化物皮膜とする方法も用いることができる。

【 0 0 1 8 】 酸化チタン（又は酸化亜鉛）を含有する層を原版の表面に設けるには、たとえば、①酸化チタン微結晶（又は酸化亜鉛微結晶）の分散物を印刷版の原版上に塗設する方法、②塗設したのち焼成してバインダーを減量或いは除去する方法、③印刷版の原版上に酸化チタン（又は酸化亜鉛）を蒸着する方法、④例えばチタニウムブトキシドのようなチタン有機化合物を原版上に塗布したのち、焼成酸化を施して金属チタン層とする方法など、既知の任意の方法を用いることができる。本発明においては、真空蒸着による酸化チタン層が特に好ましい。

【 0 0 1 9 】 上記①又は②の酸化チタン微結晶を塗設する方法には、具体的には無定形酸化チタン微結晶分散物を塗布したのち、焼成してアナターゼまたはルチル型の結晶酸化チタン層とする方法、酸化チタンと酸化シリコンの混合分散物を塗布して表面層を形成させる方法、酸化チタンとオルガノポリシロキサンまたはそのモノマーとの混合物を塗布する方法などがある。また、酸化物層の中に酸化物と共存することができるポリマーバインダーに分散して塗布することもできる。酸化物微粒子のバインダーには、酸化チタン微粒子に対して分散性を有するポリマーを広く用いることができる。好ましいバインダーポリマーの例としては、ポリエチレンなどのポリアルキレンポリマー、ポリブタジエン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩酸ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリビニルアルコール、部分酸化ポリビニルアルコール、ポリスチレンなどの疎水性バインダーが好ましく、それらの樹脂を混合して使用してもよ

い。

【 0 0 2 0 】 上記 ③ の酸化チタンの真空蒸着を行うには、通常真空蒸着装置内の蒸着用加熱の熱源に金属チタンを置き、真空度 $\text{exp}(-5 \sim -8)$ Torr で全ガス圧 $\text{exp}(-2 \sim -5)$ 、酸素文圧比が 30 ~ 90 % になるようにしながら、チタン金属を蒸発させると、蒸着面には酸化チタンの蒸着薄膜が形成される。

【 0 0 2 1 】 一方、本発明に酸化亜鉛層を使用する場合、その酸化亜鉛層は既知の任意の方法で作ることができる。とくに金属亜鉛板の表面を電解酸化して酸化皮膜を形成させる方法と、真空蒸着によって酸化亜鉛皮膜を形成させる方法が好ましい。酸化亜鉛の蒸着膜は、上記の酸化チタンの蒸着と同様に金属亜鉛を酸素ガス存在下で蒸着して酸化膜を形成させる方法や、酸素のない状態で亜鉛金属膜を形成させたのち、空气中で温度を約 70.0 °C にあげて酸化させる方法を用いることができる。

【 0 0 2 2 】 蒸着膜の厚みは、酸化チタン層、酸化亜鉛層いずれの場合も 1 ~ 100000 オングストロームがよく、好ましくは 10 ~ 10000 オングストロームである。さらに好ましくは 3000 オングストローム以下として光干渉の歪みを防ぐのがよい。また、光活性化作用を十分に発現させるには厚みが 50 オングストローム以上あることが好都合である。

【 0 0 2 3 】 酸化チタンはいずれの結晶形のものも使用できるが、とくにアナターゼ型のものが感度が高く好ましい。アナターゼ型の結晶は、酸化チタンを焼成して得る過程の焼成条件を選ぶことによって得られることはよく知られている。その場合に無定形の酸化チタンやルチル型酸化チタンが共存してもよいが、アナターゼ型結晶が 40 % 以上、好ましくは 60 % 以上含むものが上記の理由から好ましい。酸化チタンあるいは酸化亜鉛を主成分とする層における酸化チタンあるいは酸化亜鉛の体積率は、それぞれ 30 ~ 100 % であり、好ましくは 50 % 以上を酸化物が占めるのがよく、さらに好ましくは酸化物の連続層つまり実質的に 100 % であるのがよい。しかしながら、表面の親水性／親油性変化特性は、酸化亜鉛を電子写真感光層に用いるときのような著しい純度による影響はないので、100 % に近い純度のもの（例えば 98 %）をさらに高純度化する必要はない。それは、本発明においては導電性とは関係ない膜表面の親水性／親油性の性質変化であって離散的な性質であることから理解できることである。しかしながら、光照射によって表面の親水性が変化する性質を増進させるためにある種の金属をドーピングすることは有効な場合があり、この目的にはイオン化傾向が小さい金属のドーピングが適しており、Pt、Pd、Au、Ag、Cu、Ni、Fe、Co をドーピングするのが好ましい。また、これらの好ましい金属を複数ドーピングしてもよい。

【 0 0 2 4 】 一方、体積率が低いと層の表面の親水性／親油性の特性変化の敏感度が低下する。したがって、層

中の酸化物の体積率は、30 % 以上であることが望ましい。本発明において酸化チタン又は酸化亜鉛を主成分とする層を励起させる活性光は、酸化物の感光域の光である。酸化チタンは、アナターゼ型が 387 nm 以下、ルチル型が 413 nm 以下、酸化亜鉛は 387 nm 以下に感光域を有するので、水銀灯、タングステンハロゲンランプ、その他のメタルハライドランプ、キセノン灯などを用いることが出来る。また、励起光としては、発振波長を 325 nm に有するヘリウムカドミウムレーザーや発振波長を 351.1 ~ 363.8 nm に有する水冷アルゴンレーザーも用いることができる。さらに近紫外レーザー発振が確認されている発振波長を 330 nm に有する硫化亜鉛レーザー、370 nm に有する硫化亜鉛／カドミウムレーザーも適用できる。酸化亜鉛の場合は、既知の方法で分光増感を行ってもよいが、その場合も上記の光源を使用でき、さらに分光増感域に分光分布を有する上記以外の例えばタングステンランプを使用することもできる。

【 0 0 2 5 】 本発明に係わる印刷版は、いろいろの形態と材料を用いることができる。例えば、印刷機の版胴の表面に酸化チタン層を蒸着、浸漬あるいは塗布するなど上記した方法で直接酸化物層を設ける方法、金属板の表面に酸化チタン層を設けてそれを版胴に巻き付けて印刷版とする方法、その金属板としては、アルミニウム板、ステンレス鋼、ニッケル、銅板が好ましく、また可撓性（フレキシブル）な金属板を用いることが出来る。また、ポリエステル類やセルローズエステルなどのフレキシブルなプラスチック支持体も用いることが出来る。防水加工紙、ポリエチレン積層紙、含浸紙などの支持体上に酸化物層を設けてもよく、それを印刷版として使用してもよい。

【 0 0 2 6 】 本発明において、酸化チタン（又は酸化亜鉛）の層を支持体上に設ける場合、使用される支持体としては、寸度的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅、ステンレス等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。

【 0 0 2 7 】 好ましい支持体は、ポリエステルフィルム、アルミニウム、又は印刷版上で腐食しにくい SUS 板であり、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板およびアルミニウムを主成分

10

20

30

40

50

とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々 1 0 重量% 以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられる支持体の厚みはおよそ 0. 1 mm ~ 0. 6 mm 程度、好ましくは 0. 1 5 mm ~ 0. 4 mm、特に好ましくは 0. 2 mm ~ 0. 3 mm である。

【 0 0 2 8 】アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、プラスト研磨法、パフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸電解液中で交流または直流により行う方法がある。また、特開昭 5 4 - 6 3 9 0 2 号に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理および中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、塩酸、硝酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【 0 0 2 9 】陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが一般的には電解質の濃度が 1 ~ 8 0 重量% 溶液、液温は 5 ~ 7 0 °C、電流密度 5 ~ 6 0 A / dm²、電圧 1 ~ 1 0 0 V、電解時間 1 0 秒 ~ 5 分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は 1. 0 g / m² より少ないと耐刷性が不十分であったり、平板印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。

【 0 0 3 0 】酸化チタンあるいは酸化亜鉛の表面層を有する印刷原版は、本来親油性であり、インキを受容するが、画像露光を行うと、光の照射を受けた部分は、親水性となり、インキを受け付けなくなる。したがって画像

露光した印刷原版にオフセット印刷用インキに接触させて非画像領域が湿し水を保持し、画像領域がインキを受け入れた印刷面を形成させ、該印刷面を印刷される面と接触させてインキを転写することによって印刷が行われる。

【 0 0 3 1 】本発明の基本となっている「光の照射による親油性と親水性の間の変化」はきわめて顕著である。画像部と非画像部の親水性と親油性の差が大きいほど識別効果が顕著であり、印刷面が鮮明となり、同時に耐刷性も大きくなる。親水性と親油性の相違度は、水滴に対する接触角によって表すことができる。親水性が大きいほど水滴は広がりをもせて接触角が小さくなり、逆に水滴を反発する（はっ水性つまり親油性）場合は接触角が大きくなる。つまり、本発明の酸化亜鉛又は酸化チタン表面層を有する原版は、本来水に対して高い接触角を有しているが、活性光の照射を受けるとその接触角が急激に低下し、親油性のインキをはじく性質に変化するの

で、版面上に画像状にインキ保持部と水保持部ができ紙などの受像シートと接触することによってその被印刷面にインキが転写される。

【 0 0 3 2 】好ましい照射光の強さは、酸化チタン又は酸化亜鉛の画像形成層の性質によって異なり、又照射光量とともに接触角が減少するので画像／非画像の識別性目標レベルによっても変わる性格の紫外光であるが、通常は、印刷用画像で変調する前の面露光強度が酸化チタン、酸化亜鉛ともに 0. 0 5 ~ 1 0 0 joule / cm²、好ましくは 0. 2 ~ 1 0 joule / cm²、より好ましくは 0. 5 から 5 joule / cm² である。また、光照射には相反則がほぼ成立しており、例えば 1 0 mW / cm² で 1 0 0 秒の露光を行っても、1 W / cm² で 1 秒の露光を行っても、同じ効果が得られるので活性光を発光する限り光源の選択には制約はない。

【 0 0 3 3 】上記の感光性は、性質及び機構共に従来開示されているジルコニアセラミック（特開平 9 - 1 6 9 0 9 8）の感光性とは異なるものである。たとえば、感度については、ジルコニアセラミックに対しては 7 W / μm² のレーザー光と記されており、レーザー光のパルス持続時間を 1 0 0 ナノ秒として 7 0 joule / cm² であって酸化チタン層の感度より約 1 桁低い。機構的にも、十分解明されてはいないが、親油性有機付着物の光剥離反応と考えられており、ジルコニアの光変化機構とは異なっている。

【 0 0 3 4 】酸化チタン又は酸化亜鉛の表面層への画像焼き付け露光を行ったのち、印刷原版は現像処理することなく、そのままオフセット印刷工程に送ることができる。従って通常の公知の平版印刷法に比較して簡易性を中心に多くの利点を有する。すなわち上記したようにアルカリ現像液による化学処理が不要であり、それに伴うワイピング、ブラッシングの操作も不要であり、さらに現像廃液の排出による環境負荷も伴わない。

【 0 0 3 5 】 以上のようにして得られた平版印刷版の露光部は十分に親水性化しているが、所望により、水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷用版材として使用する場合は後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージー、あるいは、スキージーローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。整面液の塗布量は一般に $0.03 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$ (乾燥重量) が適当である。この様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【 0 0 3 6 】 次に印刷を終えた印刷版の再生工程について記す。印刷終了後の印刷版は疎水性の石油系溶剤を用いて付着しているインクを洗い落とす。溶剤としては市販の印刷用インキ溶解液として芳香族炭化水素、例えばケロシン、アイソパーなどがあり、それらを用いることができるほか、ベンゾール、トルオール、キシロール、アセトン、メチルエチルケトン及びそれらの混合溶剤を用いてもよい。

【 0 0 3 7 】 インクを洗浄除去した印刷版は、つぎに熱処理を施すことによって版面全体にわたって均一に親油性となり、かつ均一の親油性化への光照射感度が回復する。熱処理は、 80°C 以上、好ましくは 100°C 以上で酸化チタン又は酸化亜鉛の焼成温度以下で行われるが、高温ほど親油性化時間は短い。より好ましくは 150°C で 10 分以上又は 200°C で 1 分以上あるいは 250°C で 10 秒以上の程度の熱処理が好ましい。熱処理時間を延長しても支障はないが、表面の親水性が回復したのちは時間を延長してもさらなる利点は生まれない。

【 0 0 3 8 】 再生に用いる熱源は、上記した温度と時間の条件を満たすものであれば任意の手段を利用できる。加熱手段の例をあげると、直接赤外線照射による放射加熱、印刷版表面に黒色カーボン紙などの熱線吸収シートを接触させた間接赤外線照射、温度設定した空気恒温槽への挿入、ホットプレートその他の熱板との接触加熱、加熱ローラーとのコンタクトなどが挙げられる。このようにして使用済みの印刷版から再生された印刷用原版は、活性光への暴露を避けて貯蔵され、次の印刷に備える。

【 0 0 3 9 】 本発明に係わる印刷原版の反復再生可能回数は、完全に把握できていないが、少なくとも 15 回以上であり、おそらく反面の除去不能な汚れ、修復が実際のでない刷面の傷や、版材の機械的な変形 (ひずみ) などによって制約されるものと思われる。

【 0 0 4 0 】

【実施例】 次に実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されない。

実施例 1

厚さ 100μ のステンレス板上に、真空蒸着装置内で全圧 1.5×10^{-4} Torr で酸素ガス分圧 70 % の条件下でチタン金属片を加熱して二酸化チタン薄膜を蒸着形成した。この薄膜の結晶成分は X 線解析法によって無定形 / アナターゼ / ルチル結晶構造の比が 1.5 / 6.5 / 2 であり、 TiO_2 薄膜の厚さは 900 オングストロームであった。サイズは $510 \times 400 \text{ mm}$ にカットしてサンプルとした。この表面に 400 線 / インチのボジの画像を有するリスフィルム原稿を置き、上から石英ガラス板で機械的に密着させた。これにウシオ電気社製 US10 焼き付け用光源装置ユニレック URM-600 形式 GH-60201X を用いて、光強度 9 mW/cm^2 のもとで 2 分間露光を行った。協和界面科学株式会社製 CONTACT-ANGLE METER CA-D を用いて空中水滴法で表面の接触角を測定したところ露光部 6 度、非露光部 79 度を得た。

【 0 0 4 1 】 この版を、サクライ社製オリバー 52 片面印刷機にセットし、湿し水を純水、インキを大日本インキ化学工業社製 Newchampion F グロス 85 墨を用いて 500 枚オフセット印刷を行った。スタートから終了まで鮮明な印刷物が得られ、印刷版の損傷もみとめられなかった。次いでこの版の表面を印刷用インキ洗浄液ダイクリーン R (発売元：大日本インキ化学工業社) をウエスにしみ込ませて丁寧に洗浄してインクを除去した。これを 150°C のオープン中に 10 分間加熱した後、室温まで冷えた状態で前と同様の方法で接触角を測定した。版表面のどの箇所でも接触角は $78 \sim 80^\circ$ の範囲に入っており、まったくなにも露光していない初期の状態に回復していた。この状態でさらに一回目と異なるボジ画像を有するリスフィルムを通して、前と同じ光源 (ウシオ電気社製焼き付け用光源装置) を使い、同じ光強度 (9 mW/cm^2) で 2 分間露出を行った。1 回目同様、空中水滴方法で表面の接触角を測定したところ露光部 6 度、非露光部 79 度を得た。

【 0 0 4 2 】 この版を、サクライ社製オリバー 52 片面印刷機にセットし、湿し水を純水、インキを大日本インキ化学工業社製 Newchampion F グロス 85 墨を用いて 500 枚オフセット印刷を行った。スタートから終了まで鮮明な印刷物が得られ、印刷版の損傷も認められなかった。以上の繰り返しを 15 回実施したところ、版の光感度、接触角および加熱による接触角の回復スピードなどの変化は認められなかった。

【 0 0 4 3 】 実施例 2

99.5 重量 % アルミニウムに、銅を 0.01 重量 %、チタンを 0.03 重量 %、鉄を 0.3 重量 %、ケイ素を 0.1 重量 % 含有する J I S A 1050 アルミニウム材の厚み 0.30 mm の延板を、400 メッシュのバミスト

ン（共立窯業製）の 20 重量%水性懸濁液と、回転ナイロンブラシ（6、10-ナイロン）とを用いてその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。これを 15 重量%水酸化ナトリウム水溶液（アルミニウム 4.5 重量%含有）に浸漬してアルミニウムの溶解量が 5 g/m^2 になるようにエッチングした後、流水で水洗した。更に、1 重量%硝酸で中和し、次に 0.7 重量%硝酸水溶液（アルミニウム 0.5 重量%含有）中で、陽極時電圧 10.5 ボルト、陰極時電圧 9.3 ボルトの矩形波交番波形電圧（電流比 $r = 0.90$ 、特公昭 58-5796 号公報実施例に記載されている電流波形）を用いて 160 クロオン/dm^2 の陽極時電流量で電解粗面化処理を行った。水洗後、35℃の 10 重量%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して、アルミニウム溶解量が 1 g/m^2 になるようにエッチングした後、水洗した。次に、50℃、30 重量%の硫酸水溶液中に浸漬し、デスマットした後、水洗した。

【0044】さらに、35℃の硫酸 20 重量%水溶液（アルミニウム 0.8 重量%含有）中で直流電流を用いて、多孔性陽極酸化皮膜形成処理を行った。即ち電流密度 13 A/dm^2 で電解を行い、電解時間の調節により陽極酸化皮膜重量 2.7 g/m^2 とした。この支持体を水洗後、70℃のケイ酸ナトリウムの 3 重量%水溶液に 30 秒間浸漬処理し、水洗乾燥した。以上のようにして得られたアルミニウム支持体は、マクベス RD920 反射湿度計で測定した反射湿度は 0.30 で、中心線平均粗さは $0.58 \mu\text{m}$ であった。次いでこのアルミニウム支持体を真空蒸着装置内に入れて、200℃に加熱し、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ まで排気したのち、酸素ガス圧 $1.5 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ の条件下で酸化チタンを電子ビーム加熱して、アルミニウム支持体上に二酸化チタン薄膜を形成した。この薄膜の結晶成分は X 線解析法によって無定型/アナターゼ/ルチル結晶構造の比が 2.5/4.5/3 であり、 TiO_2 薄膜の厚さは 750 オングストロームであった。サイズは $510 \times 400 \text{ mm}$ にカットしてサンプルとした。この表面にボジの画像を有するリスフィルム原稿を置き、上から石英ガラス板で機械的に密着させた。これにウシオ電気社製 US10 焼き付け用光源装置ユニレック URM-600 形式 GH-60201X を用いて、光強度 9 mW/cm^2 のもとで 2 分間露光を行った。協和界面科学株式会社製 CONTACT-ANGLE METER CA-D を用いて空中水滴法で表面の接触角を測定したところ露光部 5 度、非露光部 80 度を得た。

【0045】この版を、サクライ社製オリバー 52 片面印刷機にセットし、湿し水を純水、インキを大日本インキ化学工業社製 New Champion F グロス 85 墨を用いて 1000 枚オフセット印刷を行った。スタートから終了まで非画像部に汚れのない鮮明な印刷物が得られ、印刷版の損傷もみとめられなかった。次いでこの版の表面を印刷用インキ洗浄液ダイクリン R（発売元：大日本イン

キ化学工業社）をウエスにしみ込ませて丁寧に洗浄してインキを除去した。これを 180 度のオープン中に 2 分間加熱した後、室温まで冷えた状態で前と同様の方法で接触角を測定した。版表面のどの箇所でも接触角は 78～80 度の範囲に入っており、まったくなにも実行していない初期の状態に回復していた。この状態でさらに一回目と異なるボジ画像を有するリスフィルムを通して、前と同じ光源（ウシオ電気社製焼き付け用光源装置）を使い、同じ光強度（ 9 mW/cm^2 ）で 2 分間露光を行った。1 回目同様、空中水滴方法で表面の接触角を測定したところ露光部 5 度、非露光部 79 度を得た。

【0046】この版を、サクライ社製オリバー 52 片面印刷機にセットし、湿し水を純水、インキを大日本インキ化学工業社製 New Champion F グロス 85 墨を用いて 1000 枚オフセット印刷を行った。スタートから終了まで鮮明な印刷物が得られ、印刷版の損傷も認められなかった。以上の繰り返しを 5 回実施したところ、版の光感度、接触角および加熱による接触角の回復スピードなどの変化は認められなかった。この結果から、酸化チタン感光層をアルミニウム支持体上に設けた印刷原版を使用した場合も、簡易な印刷が可能でしかも印刷原版を反復再生使用できることが示された。

【0047】実施例 3

真空蒸着装置中に 100 ミクロン厚みの SUS 板をセットして全圧 $5 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ の真空下でセレン化亜鉛を 1000 オングストロームの厚みに蒸着した。これを空气中 600℃で 2 時間酸化処理して SUS 板の片面に酸化亜鉛の薄膜を形成させた。

【0048】この酸化亜鉛皮膜付き 100 ミクロン SUS 板をサイズは $510 \times 400 \text{ mm}$ にカットしてサンプルとした。この表面にボジの画像を有するリスフィルム原稿を置き、上から石英ガラス板で機械的に密着させた。これにウシオ電気社製 US10 焼き付け用光源装置ユニレック URM-600 形式 GH-60201X を用いて、光強度 9 mW/cm^2 のもとで 20 分間露光を行った。協和界面科学株式会社製 CONTACT-ANGLE METER CA-D を用いて空中水滴法で表面の接触角を測定したところ露光部 17 度、非露光部 51 度を得た。

【0049】この版を、サクライ社製オリバー 52 片面印刷機にセットし、湿し水を純水、インキを大日本インキ化学工業社製 New Champion F グロス 85 墨を用いて 500 枚オフセット印刷を行った。スタートから終了まで非画像部に汚れのない鮮明な印刷物が得られ、印刷版の損傷もみとめられなかった。次いでこの版の表面を印刷用インキ洗浄液ダイクリン R（発売元：大日本インキ化学工業社）をウエスにしみ込ませて丁寧に洗浄してインキを除去した。これを 160 度のオープン中に 15 分間加熱した後、室温まで冷えた状態で前と同様の方法で接触角を測定した。版表面のどの箇所でも接触角は 64～70 度の範囲に入っており、まったくなにも露光し

10

20

30

40

50

ていない初期の状態に回復していた。この状態でさらに一回目と異なるポジ画像を有するリスフィルムを通して、前と同じ光源（ウシオ電気社製焼き付け用光源装置）を使い、同じ光強度（ 9 mW/cm^2 ）で2分間露出を行った。1回目同様、空中水滴方法で表面の接触角を測定したところ露光部15度、非露光部68度を得た。

【0050】この版を、サクライ社製オリバー52片面印刷機にセットし、湿し水を純水、インキを大日本インキ化学工業社製Newchampion Fグロス85墨を用いて1000枚オフセット印刷を行った。スタートから終了まで鮮明な印刷物が得られ、印刷版の損傷も認められなかった。この結果から、酸化亜鉛感光層も、インク受容部と湿し水保持部との区別が保たれて作業工程を簡易化でき、しかも印刷原版を熱処理によって再生使用できることが示された。

【0051】実施例4

200ミクロン厚みのSUS板の表面を研磨剤（フジミコーポレーション、FO#4000）を水と混合しながら研磨した。粗面粗さは三次元表面粗さ計（小坂研究所製三次元表面粗さ測定装置モデルSE-F1、DURJ2U、解析装置モデルSPA-11）で測定したところ、平均5ミクロンであった。これを水洗、乾燥して支持体とした。このSUS支持体をチタニウムブトキシド（Merck社製）の10%メタノール溶液に浸漬して引き上げたのち、自然乾燥した。その後、このSUS板を600°Cの電気炉で2時間処理した。表面は1500オングストロームの厚みの酸化チタン（アナターゼ型）が生成されていることをX線解析法によって確認した。この表面にポジの画像を有するリスフィルム原稿を置き、上から石英ガラス板で機械的に密着させた。これにウシオ電気社製US10焼き付け用光源装置ユニレックURM-600形式GH-60201Xを用いて、光強度 9 mW/cm^2 のもとで20分間露光を行った。協和界面科学株式会社製CONTACT-ANGLE METER CA-Dを用いて空中水滴法で表面の接触角を測定したところ非露光部71度、露光部2度を得た。

【0052】この版を、サクライ社製オリバー52片面印刷機にセットし、湿し水を純水、インキを大日本インキ化学工業社製New Champion Fグロス85墨を用いて500枚オフセット印刷を行った。スタートから終了まで非画像部に汚れない鮮明な印刷物が得られ、印刷版の損傷もみとめられなかった。次いでこの版の表面を印刷用インキ洗浄液ダイクリンR（発売元：大日本インキ化学工業社）をウエスにしみ込ませて丁寧に洗浄してインキを除去した。これを180度のオープン中に2分間加熱した後、室温まで冷えた状態で前と同様の方法で接触角を測定した。版表面のどの箇所でも接触角は68〜72度の範囲に入っており、全くなにも露光していない初期の状態に回復していた。この状態でさらに一回目と異なるポジ画像を有するリスフィルムを通して、前と

同じ光源（ウシオ電気社製焼き付け用光源装置）を使い、同じ光強度（ 9 mW/cm^2 ）で2分間露出を行った。1回目同様、空中水滴方法で表面の接触角を測定したところ非露光部70度、露光部2度を得た。

【0053】この版を、サクライ社製オリバー52片面印刷機にセットし、湿し水を純水、インキを大日本インキ化学工業社製Newchampion Fグロス85墨を用いて1000枚オフセット印刷を行った。スタートから終了まで鮮明な印刷物が得られ、印刷版の損傷も認められなかった。この結果から、本実施例の方法でSUS板に設けた酸化チタン感光層も、インク受容部と湿し水保持部との区別が保たれて作業工程を簡易化でき、しかも印刷原版を熱処理によって再生使用できることが示された。

【0054】実施例5

実施例1と同様に作製した印刷用原版試料に、水冷型アルゴンイオンレーザーの363.8nm光をビーム幅45ミクロン（ $1/e^2$ 値）に絞り、以下の条件下でレーザー画像を露光した。

すなわち、レーザー光径：45ミクロン（ $1/e^2$ 値）

走査速度：1.51m/sec

走査ピッチ：22.5ミクロン

エネルギー密度：9.21J/cm²

サイズは510×400mmにカットしてサンプルとした。協和界面科学株式会社製CONTACT-ANGLE METER CA-Dを用いて空中水滴法で非露光部表面の接触角を測定したところ79度を得た。

【0055】この版を、サクライ社製オリバー52片面印刷機にセットし、湿し水を純水、インキを大日本インキ化学工業社製Newchampion Fグロス85墨を用いて500枚オフセット印刷を行った。スタートから終了まで鮮明な印刷物が得られ、印刷版の損傷もみとめられなかった。次いでこの版の表面を印刷用インキ洗浄液ダイクリンR（発売元：大日本インキ化学工業社）をウエスにしみ込ませて丁寧に洗浄してインキを除去した。これを150度のオープン中に10分間加熱した後、室温まで冷えた状態で前と同様の方法で接触角を測定した。版表面のどの箇所でも接触角は78〜80度の範囲に入っており、まったくなにも露光していない初期の状態に回復していた。この状態でさらに一回目と同じレーザー露光条件のもとで異なる画像の露光を行った。1回目同様、空中水滴方法で非露光部表面の接触角を測定したところ79度を得た。

【0056】この版を、サクライ社製オリバー52片面印刷機にセットし、湿し水を純水、インキを大日本インキ化学工業社製Newchampion Fグロス85墨を用いて500枚オフセット印刷を行った。スタートから終了まで鮮明な印刷物が得られ、印刷版の損傷も認められなかった。以上の繰り返しを15回実施したところ、版の光感度、非露光部の接触角などに変化は認められなかった。

【0057】実験例1

酸化チタン層を有する実施例 1 の試料を用いて露光前後の接触角の変化及び露光により接触角が低下した試料に熱処理を加えたときの接触角の増加速度を協和界面科学株式会社製 CONTACT-ANGLE METER CA-D を用いて空中水滴法によって求めた測定値を表 1 に示す。この表から、露光によって極めて顕著な疎水性から親水性への変化が起

(表 1)

露光前	露光後	加熱時間		1min	5min	10min	15min	1hr	2hr	5hr
77	5	130℃	—	—	—	—	—	—	62	77
70	7	200℃	50	53	65	67	—	—	—	—

【 0 0 5 9 】

【発明の効果】表面に酸化チタン又は酸化亜鉛を主成分とする薄膜を有する本発明の印刷原版は、活性光による像露光のみで印刷画面が形成され、現像液が不要で、

こること及びそれが 130 ° C でも 2 時間程度、200 ° C では数分でもとの疎水性表面に戻ることが示される。

【 0 0 5 8 】

【表 1】

かつ印刷面の鮮明性が保たれたオフセット印刷が可能となり、かつ使用した印刷原版を熱処理によって再生し、反復使用することができる。